

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-149271

(43)Date of publication of application : 25.06.1991

(51)Int.Cl.

C09D163/00
C08G 59/20
C09D163/00

(21)Application number : 01-287545

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 06.11.1989

(72)Inventor : MIYAZAKI EIICHIRO
SAKATA KENJI
HASEGAWA YUUGO

(54) THERMOSETTING SOLVENT-BASE PAINT COMPOSITION HAVING GOOD ADHESIVENESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the resistance to acid rain, the durability, the appearance of a coating film, and the adhesiveness by using two specified acrylic copolymers and a quaternary phosphonium salt as constituents.

CONSTITUTION: A monomer having an acid radical (e.g. acrylic acid) is reacted with other copolymerizable monomer [e.g. methyl (meth)acrylate] to give an acrylic copolymer (A) having an acid value of 30-150 KOH mg/g, a number-average molecular weight of 3,500 to 20,000, and a glass transition point of 0°C or lower. An epoxy monomer (e.g. glycidyl methacrylate) is reacted with a hydroxylated monomer (e.g. hydroxyethyl acrylate) and other copolymerizable monomer to give an acrylic copolymer (B) having an epoxy equivalent of 200-1,000g/eq., a hydroxyl number of 4-40 KOH mg/g, a number-average molecular weight of 5,000 or lower, and a glass transition point of 50°C or lower. 0.01-3 pts.wt. quaternary phosphonium salt (C) (e.g. methyltrioctylphosphonium dimethyl phosphate) is incorporated into 100 pts.wt. mixture of A and B at an equivalent ratio of the acid radical to the epoxy group of (1:0.5) to (0.5:1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-149271

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月25日

C 09 D 163/00
C 08 G 59/20
C 09 D 163/00

P J K
N H W
P K E

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 密着性良好なる熱硬化性溶剤型塗料組成物

⑯ 特 願 平1-287545

⑰ 出 願 平 1 (1989)11月 6 日

⑱ 発 明 者 宮 崎 英 一 郎 神奈川県藤沢市辻堂6020

⑱ 発 明 者 坂 田 憲 治 神奈川県藤沢市弥勒寺 4-18-4

⑱ 発 明 者 長 谷 川 裕 吾 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷町1612

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

⑳ 代 理 人 弁理士 最上 正太郎

日 月 年 日 月 年

1. 発明の名称

密着性良好なる熱硬化性溶剤型塗料組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 酸基を有する単量体とその他の共重合可能な単量体からなり酸価が30~150KOHmg/g、数平均分子量が3,500~20,000である、アクリル系共重合体、

(b) エポキシ基を有する単量体、ヒドロキシル基を有する単量体及びその他の共重合可能な単量体からなり、エポキシ当量が200~1,000g/eq、ヒドロキシル価が4~40KOHmg/g、数平均分子量が5,000以下であるアクリル系共重合体及び

(c) 4級ホスホニウム塩を含んでなり、

(a)の酸基と(b)のエポキシ基の当量比が1:0.5~0.5:1でかつ(a)と(b)の全量100重量部に対して(c)が0.01~3重量部よりなる密着性良好なる熱硬化性溶剤型塗料組成物。

(2) アクリル系共重合体(a)のガラス転移点が50℃以下である請求項(1)記載の熱硬化性溶剤型塗料組成物。

(3) アクリル系共重合体(b)のガラス転移点が50℃以下である請求項(1)記載の熱硬化性溶剤型塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ベースコート上にウエット・オン・ウエット方式により塗装される、上塗用クリアー塗料組成物に関する。

更に詳しくは、自動車ボディーの塗装において、着色顔料、メタリック顔料を含むベースコートを塗装し、その上にウエット・オン・ウエット方式により、クリアートップコートを塗装し、同時に焼付けせしめる塗装システムにおける、クリアー塗料組成物に適した、耐酸性、塗膜外観、耐候性、リコート性等に優れた熱硬化性溶剤型塗料組成物に関する。

〔従来の技術〕

自動車用塗料に対する強い要望として、高外観品質、高耐久性などが挙げられる。

近年、これらの要求を満足すべく、顔料を含むベースコート上にクリヤーコートを塗装する2コート方式が多用されている。従来、クリヤーコート用塗料としては、アクリルメラミン系の熱硬化性溶剤型塗料が多用されている。しかしながら、アクリル、メラミン樹脂系塗料は、酸性雨に対する抵抗性が十分でなく、ブリストア、白化、雨しみ等が発生し、耐久性が不足している。

これに対して特開昭62-087288、特開平1-139653、特開平1-139654、特開平1-139655などの酸基とエポキシ基の硬化反応を主体とした熱硬化性溶剤型塗料組成物が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記した酸基とエポキシ基の硬化反応を主体とした熱硬化性溶剤型塗料組成物は、酸性雨に対する抵抗性、耐久性、外観等は問題はないが、新車塗装時に発生する塗膜欠陥を全面補修する際、ベースコート塗料とのリコート密着性が悪いとい

う問題点があった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、ベースコート上にウエット・オン・ウエット塗装方式における上塗用クリヤー塗料組成物において、従来の酸基とエポキシ基の硬化反応を主体とした熱硬化性溶剤型塗料組成物で、酸性雨に対する抵抗性、耐久性、塗膜外観を充分保持しつつ補修ラインにおける塗料とのリコート密着性の優れた熱硬化性溶剤型塗料組成物について鋭意検討した結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(a)酸基を有する単量体とその他の共重合可能な単量体からなり酸価が30~150KOHmg/g、数平均分子量が3,500~20,000であるアクリル系共重合体、

(b)エポキシ基を有する単量体、ヒドロキシル基を有する単量体及びその他の共重合可能な単量体からなり、エポキシ当量が200~1,000g/eq、ヒドロキシル価が4~40KOHmg/g、数平均分子量が5,000以下であるアクリル系共重合体及び

- 3 -

(c)4級ホスホニウム塩を含んでなり、

(a)の酸基と(b)のエポキシ基の当量比が1:0.5~0.5:1でかつ(a)と(b)の全量100重量部に対して(c)が0.01~3重量部よりなる密着性良好なる熱硬化性溶剤型塗料組成物である。

本発明においてアクリル系共重合体(a)に用いる酸基を有する単量体としては、好ましいものとしてアクリル酸、メタクリル酸が例示でき、更には、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びそれらのモノエステル化物が挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。

共重合可能な単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアрил(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニ

- 4 -

ル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸およびメタアクリル酸のエステル類を用いることができる。なお、例えばメチル(メタ)アクリレートはメチルメタクリレートおよびメチルアクリレートを示す。

その他の共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、塩化ビニル、プロピレン、エチレン、 $C_4 \sim C_{24}$ の α -オレフィン等が挙げられる。

酸基を有する単量体は、アクリル系共重合体(a)の酸価が30~150KOHmg/gになるように使用量を

- 5 -

- 6 -

限定する。酸価が30KOHmg/g未満の時は、硬化性が不足し耐溶剤性が劣り、また酸価が150KOHmg/gを超えて大きいと、溶剤に対する溶解性が劣り、塗料に沈澱物が生じるなど塗料の安定性が悪く、溶剤型塗料としては実用的でない。好ましい酸価の範囲は50~120KOHmg/g、更に好ましくは70~100KOHmg/gである。なお、酸価は樹脂1gを中和するのに要するKOHのmg数で表され、単位はKOHmg/gである。

数平均分子量は、GPCを用いポリスチレンを標準として測定し得られたものである。数平均分子量は3,500~20,000であることが必要であり、3,500未満の時は耐溶剤性が劣り、また洗車時等のブラシによるスリ傷がつきやすく、また耐水性が劣り、塗膜品質を良好に保つ上での耐久性が劣る。またベースコートとのウェット・オン・ウェット塗装においてベースコートとクリヤコートの混じりが生じツヤビケとなり塗膜外観が劣る。

数平均分子量が20,000を超えて大きいと、塗装時の不揮発分が低く、かつ塗膜外観が悪くなる。

- 7 -

ロピオアミド等を用いることができ、また必要に応じて連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 α -メチルスチレンジイマー等を用いることができる。

本発明においてアクリル共重合体(b)に用いるエポキシ基を有する単量体としては、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタアクリレート、メチルグリシジルアクリレート、アクリルグリシジルエーテルが例示できる。これらを1種以上用いることができる。

本発明において、アクリル系共重合体(b)に用いるヒドロキシル基を有する単量体としては、好ましいものとして、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、メタアクリル酸ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、アクリル酸ヒドロキシブチルエステル、メタアクリル酸ヒドロキシブチルエステル等が挙げられ、これらの単独又は、2種以上を併用して用いることが

好ましい数平均分子量は、5,000~20,000、更に好ましくは5,500~20,000の範囲である。

アクリル系共重合体(a)のガラス転点は、50℃以下が好ましく、更には-20℃~40℃であることが好ましい。

酸基を有する共重合体としては、アクリル系共重合体であることが必要で、他の重合体、例えば酸基を有するポリエステル樹脂をアクリル共重合体基(a)の替わりに用いた場合は、耐酸性が劣り、酸性雨による雨ジミが発生し実用的ではない。

アクリル系共重合体(a)は常法により合成することができ、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法等の公知の何れの重合法にても製造することができる。その際、重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタ酸)、ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クメンハイドロパーオキサイド、カリウムパーサルフェート、過酸化水素、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)ブ

- 8 -

出来る。

その他共重合可能な単量体としてはアクリル系共重合体(a)で記載した、共重合可能な単量体として例示したもの全て用いることができる。またアクリル系重合体(b)は、アクリル共重合体(a)と同様に常法により合成することができ、アクリル系共重合体(a)で記載した重合法並びに重合開始剤、必要に応じ連鎖移動剤を用い製造することができる。

エポキシ基を有する単量体は、アクリル系重合体(b)のエポキシ当量が200~1,000g/eqになるように使用量を限定する。エポキシ当量が1,000g/eqを超えて大きい場合は硬化性が不足し耐溶剤性が劣る。また、エポキシ当量が200g/eq未満の場合は、塗膜の表面が平滑とならず、好ましい塗膜品質を得ることができない。なお、エポキシ当量はエポキシ基の1g当量当たりの樹脂の重量g数で表される。単位はg/eqである。

ヒドロキシル基を有する単量体は、アクリル系共重合体(b)のヒドロキシル価が4~40KOHmg/g

- 9 -

- 10 -

の範囲になるように使用量を限定する。ヒドロキシル価が4 KOHmg/g未満の時は、補修時のベースコート塗料とのリコート性が悪い。ヒドロキシル価が40 KOHmg/gを越えて大きいと、クリヤー塗膜の耐水性、耐酸性が悪くなるなどの問題点がある。

アクリル共重合体(b)の数平均分子量は5,000以下であることが必要である。しかし、数平均分子量が500未満であると、反応性が増すが望ましい塗膜が得難くなる傾向がある。5,000を越えて大きいと焼付時にアクリル共重合体(a)と硬化反応を行う際に反応が十分に進行せず耐溶剤性が劣る。これは、本発明がアクリル系共重合体(a)とアクリル共重合体(b)から構成された高分子間架橋反応を用いているためと考えられ、すなわちアクリル系共重合体(b)の数平均分子量が5,000を越えて大きい場合は架橋反応初期において未硬化塗料の粘度上昇が著しく、その後の架橋反応において酸基とエポキシ基の衝突反応頻度を減じるためと推定される。好ましくはアクリル系共重合体(b)の数平均

- 1 1 -

フェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムアイオダイド、テトラブチルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等がある。さらにp-スチリルジフェニルホスホニウムブロマイドの単量体、重合体およびそれと共重合可能な単量体との共重合物がある。4級ホスホニウム塩は1種以上の混合物としても用いることができる。4級ホスホニウム塩は酸基とエポキシ基の反応触媒として作用する。更に、4級アンモニウム塩、3級アミン類、有機金属化合物、有機酸金属塩、イミダゾール類、ルイス酸、ホウ酸エステル類を併用して使用することもできる。

(c)の4級ホスホニウム塩が(a)と(b)の全量100重量部に対して0.01~3重量部であって、0.01重量部未満では、焼付温度が低い場合(概ね120℃付

分子量はアクリル系共重合体(a)のそれを下まわることが望ましい。アクリル系共重合体(b)は、アクリル系共重合体(a)に対する硬化剤として作用する。

アクリル系共重合体(b)のガラス転移点は50℃以下であることが好ましく、更には-20℃~40℃であることが好ましい。

アクリル系共重合体(a)と(b)が有する酸基とエポキシ基の当量比は1:0.5~0.5:1であるように塗料を調整することが必要である。これ以外の範囲では、塗膜の耐溶剤性、耐水性が劣る。

本発明の4級ホスホニウム塩を例示すると、メチルトリオクチルホスホニウムジメチルホスフェート、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート、メチルトリフェニルホスホニウムジメチルホスフェート、テトラブチルホスホニウムアセテート、ベンジルトリフェニルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムアイオダイド、テトラ

- 1 2 -

近の焼付温度の場合)の耐溶剤性、耐水性が劣る。また3重量部を越えて大きいと、塗料の貯蔵時に粘度が上昇し、安定性が劣り実用に適さない。

本発明の熱硬化性溶剤型塗料に用いることのできる溶剤を例示すると、ヘキサン、ヘプタンの如き脂肪族炭化水素、トルエンまたはキシレンの如き芳香族炭化水素、主として脂肪族炭化水素よりなるが、若干の芳香族炭化水素を含有する種々の沸点範囲の石油留分、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート、2-エトキシエチルアセテートの如きエステル、アセトンおよびメチルイソブチルケトンの如きケトン類、およびブチルアルコールの如きアルコールも使用できる。好ましくは、脂肪族炭化水素並びに芳香族炭化水素が50重量%以上であることが好ましい。

本発明の塗料組成物の調合は、アクリル系共重合体(a)、アクリル系共重合体(b)及び4級ホスホニウム塩(c)を、(a)中の酸基と(b)のエポキシ基の当量比が1:0.5~0.5:1となり、かつ(c)が(a)と(b)の合計100重量部に対し0.01~3重量部となるよう

- 1 4 -

- 1 3 -

に常法により配合すればよい。更に必要に応じて、(a)、(b)および(c)成分以外に、慣用の他の成分、例えば有機モンモリロナイト、マイクロゲル、ポリアミド、ポリエチレンワックスのような粘度改質剤や、シリコーン、アクリル系の有機高分子の表面調整剤、紫外線吸収剤などの耐候安定剤、メラミン樹脂、ブロックイソシアナート樹脂等を配合してもよい。更にまたクリアーコートに少量の顔料を配合し、完全な隠蔽性の発現しない程度に着色してもよい。得られたクリアーコート組成物は、適当な溶剤を希釈シンナーとして用い、所定粘度に調整される。その際芳香族及び脂肪族炭化水素系溶剤を50重量%以上使用することが好ましい。

ベースコートの塗料としては、自動車塗装において使用可能なもの全てを用いることが出来る。ベースコート塗料は、樹脂、着色剤、金属顔料を含み、樹脂としては、アクリル-メラミン樹脂系、ポリエステル-メラミン樹脂系が一般的である。

ベースコート塗料に使用される金属顔料及び着色顔料としては、例えばアルミニウムフレーク、

銅ブロンズフレーク、及びマイカが挙げられる。着色顔料としては例えば無機顔料、特に二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、クロム酸鉛及びカーボンブラック、並びに有機顔料としては、フタロシアニンブルー及びフタロシアニングリーンが挙げられる。

またベースコート塗料組成物は更に界面活性剤、フローコントロール剤、チクソトロピー剤、マイクロゲル、紫外線吸収剤、触媒等の通常の添加剤を用いることができる。更にセルロース系の樹脂を配合することもできる。

本発明の塗料組成物をクリアーコートとして使用する方法としては、代表的に次のような方法が例示できる。ベースコートを基材に塗布した後、フラッシュ時間をおき、クリアーコートを塗布する。フラッシュ時間は室温で1~10分間放置するか、適当な80℃程度の加熱行程を加えてもよい。被塗装物にベースコート並びにクリアーコートが塗布された後、5分から20分間程度のセッティング時間をとった後、被塗装物は約100~180℃で約

- 15 -

5~80分間焼付られる。一般的なクリアーフィルムの膜厚は20~60μである。

クリアーコート組成物を塗布する方法は通常の方法、例えば、ハケ塗り塗装、スプレー塗装、浸漬塗装又は、塗れ塗装等を用いてもよいが、スプレー塗装は優れた塗膜外観を付与するために好ましい方法である。スプレー塗装法としては、例えばエアー霧化方式、ベル霧化方式等が挙げられる。

〔実施例〕

次の参考例、実施例及び比較例は、本発明を説明するものであり、説明中「部」及び「%」はことわりのない限り重量によるものである。

参考例 1

(酸基を有するアクリル系共重合体(a)の調整)

攪拌機、温度計、還流コンデンサー及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに窒素をパージした後、フラスコにソルベッソ#100(エッソ社製、芳香族炭化水素、沸点150~177℃)85部、n-ブタノール15部を仕込み100℃に加熱昇温した。ここに表-1に示す原料を5時間にわたり滴下して、

- 17 -

- 16 -

さらにその後は100℃で6時間保持して、固形分約50重量%の、酸基を有するアクリル系共重合体(a-1)~(a-4)を得た。

参考例 2

(エポキシ基を有するアクリル系共重合体(b)の調整)

参考例1で用いたと同様の反応装置に窒素をパージした後、フラスコにソルベッソ#100(エッソ社製、芳香族炭化水素、沸点150~177℃)150部を仕込み、140℃に加熱昇温した。ここに表-2に示す原料を5時間にわたり滴下して、さらにその後は100℃で6時間保持した後、ソルベッソ#100、50部を減圧下(~30mmg)で加温して留去し、固形分約50重量%の、エポキシ基を有するアクリル系共重合体(b-1)~(b-6)を得た。

- 18 -

表-1 (使用量: 重量部)

| | | アクリル共重合体 (a) | | | |
|----|---------------------------|--------------|-------|--------|-------|
| | | (a-1) | (a-2) | (a-3) | (a-4) |
| 原料 | メチルメタクリレート | 5 | 5 | | 6 |
| | n-ブチルメタクリレート | 35 | 4 | 80 | 30 |
| | i-ブチルメタクリレート | 25 | 48 | 15 | 30 |
| | 2-エチルヘキシルアクリレート | 20 | 25 | 15 | 20 |
| | スチレン | 5 | | 5 | 5 |
| | メタクリル酸 | | 8 | 5 | |
| | アクリル酸 | 10 | 10 | | 9 |
| | 重合開始剤 N,N'-アゾビスブチロニトリル | 3 | 4.2 | 1.2 | 5 |
| | 酸価 KOHmg/g (固形分に対して) | 78 | 130 | 33 | 70 |
| | 数平均分子量 | 5,500 | 4,800 | 15,000 | 3,300 |

- 19 -

表-2 (使用量: 重量部)

| | | アクリル共重合体 (b) | | | | | |
|----|---------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | (b-1) | (b-2) | (b-3) | (b-4) | (b-5) | (b-6) |
| 原料 | メチルメタクリレート | | | 20 | | | 10 |
| | n-ブチルメタクリレート | 23 | 31 | 44 | | 10 | 7 |
| | i-ブチルメタクリレート | 5 | 4 | | 30 | 28 | |
| | 2-エチルヘキシルアクリレート | 10 | | 5 | 10 | 25 | |
| | スチレン | 10 | | 5 | 10 | 10 | |
| | グリシジルメタクリレート | 47 | 64 | 18 | 50 | 15 | 78 |
| | ヒドロキシエチルメタクリレート | 5 | | 5 | — | 12 | 5 |
| | ヒドロキシエチルアクリレート | | 1 | 3 | — | | |
| | 重合開始剤 N,N'-アゾビスブチロニトリル | 4.5 | 2.5 | 4 | 4 | 3.5 | 3.5 |
| | エポキシ当量 g/eq (固形分に対して) | 302 | 222 | 789 | 284 | 947 | 182 |
| | ヒドロキシル価 KOHmg/g (固形分に対して) | 22 | 5 | 36 | — | 52 | 22 |
| | 数平均分子量 | 1,000 | 4,500 | 1,500 | 1,500 | 2,000 | 2,000 |

- 20 -

参考例 3

(3-1. ベースコート塗料の調整)

(3-1-1. メタリックベースコート塗料の調整)

攪拌機、温度計、コンデンサーを備えた4ツ口フラスコにキシレン100部を仕込み、100℃に加熱昇温した。ここにスチレン10部、メチルメタクリレート10部、ブチルアクリレート30部、イソブチルアクリレート35部、2-ヒドロキシメタクリレート12部、メタクリル酸3部、アゾビスブチロニトリル2部よりなる原料を混合し、4時間にわたり滴下して、更にその後も同温度で6時間保持して、固形分約50%のアクリル樹脂を得た。このアクリル樹脂180部、ユーバン 20SE-60(ブチル化メラミン樹脂、三井東圧化学社製、固形分60%) 37.5部、アルミペースト 7160N(東洋アルミニウム社製) 16.8部を攪拌機にて攪拌混合した。

上記で得たベースコート塗料組成物を下記混合溶剤にて希釈しFord Cup # 4 にて13秒/25℃に粘度調整し、メタリックベースコート塗料を得た。

酢酸エチル 15部

- 2 1 -

し、更に樹脂固形分に対し0.2重量%のレジミックス RL-4(レベリング剤 三井東圧化学社製)を加え、攪拌機にて攪拌し、ソルベッソ #100、50部、ソルベッソ #150、50部(エッソ社製)よりなる混合溶剤にて希釈し、Ford Cup # 4 にて30秒/25℃に粘度調整しクリアーコート塗料を得た。

実施例 1

アクリル系共重合体(a-1)、アクリル系共重合体(b-1)及び4級ホスホニウム塩(c)としてベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドを表-3に示す割合で配合し、参考例4に示す手法でクリアーコート塗料を調整した。

参考例3の(3-1-1)で調整したメタリックベースコート塗料を、自動車車体用鋼板にカチオン電着塗料を塗布、焼付した被塗物にエアースプレーにて塗装後3分間のセッティング後、上記クリアーコート塗料をウェット・オン・ウェット塗装し、10分間セッティング後、140℃で20分間加熱しテスト板を得た。クリアーフィルム膜厚並びに塗膜性能は表-4に示す。

- 2 3 -

トルエン 40部

ソルベッソ #100 (エッソ社製) 35部

セルローズアセテート 10部

(3-2. ソリッドカラーベースコート塗料の調整)

ソリッドカラーベースコート塗料を下記の様に配合した。

(3-1-1) で合成したベース用 60.7部

アクリル樹脂(固形分50%)

酸化チタン CR-90(石原産業社製) 52部

上記配合にてペイントシェーカーにより1時間顔料を分散した。更にユーバン 20SE-60を21.7部を加え、下記混合溶剤にて希釈しFord Cup # 4 にて13秒/25℃に粘度調整し、ソリッドカラーベースコート塗料を得た。

トルエン 60部

ソルベッソ #100 (エッソ社製) 30部

n-ブタノール 10部

参考例 4

(クリアーコート塗料の調整)

クリアーコート塗料を表-3に示す割合で配合

- 2 2 -

実施例 2、3、4、比較例 1、2、3、4

実施例1と同様に表-3に示す割合で塗料を調整し、同様の方法でテスト板を得た。

実施例 5

実施例1と同様に表-3に示す割合でクリアーコート塗料を調整した。

実施例1と同様の被塗物に参考例3の(3-2)で調整したソリッドカラーベースコート塗料をエアースプレーにて塗装後3分間セッティング後、上記クリアーコート塗料をウェット・オン・ウェット塗装し、10分間セッティング後、140℃で20分間加熱しテスト板を得た。クリアーフィルム膜厚並びに塗膜性能は表-4に示す。

なお、性能評価は次のようにして行った。

1) 目視外観

塗膜外観の秀れているものを◎、劣るものを×とした。

2) 耐酸性

40容積%のH₂SO₄を塗膜に滴下し、50℃で5時間放置後、ふきとり観察した。痕跡のないものを

- 2 4 -

◎、痕跡がついているものを×で評価した。

3) 耐水性

50℃の温水に48時間塗膜を浸漬した後、塗膜を観察した。異常のないものを◎、白化、ブリストアの著しいものを×で評価した。

4) ノンサンドリコート性

ベースコート塗料とクリヤーコート塗料をウェット・オン・ウェット塗装し、10分間セッティング後、140℃で20分間加熱硬化させた塗膜上に、再度同じベースコート塗料とクリヤーコート塗料を同様な方法で塗装し加熱硬化させた。その後、1mm間隔のゴバン目を100個カッターでカット後、セロテープでテープ剥離を行い層間の密着性を評価した。テープ剥離後の密着しているゴバン目の数を表示した。

表-3 (配合は重量部を示す)

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| アクリル系共重合体 (a) | (a-1) 70 | (a-3) 69 | (a-2) 25 | (a-2) 76 | (a-1) 70 | (a-4) 73 | (a-1) 72 | (a-2) 31 | (a-1) 80 |
| アクリル系共重合体 (b) | (b-1) 30 | (b-3) 31 | (b-3) 75 | (b-2) 24 | (b-1) 30 | (b-1) 27 | (b-4) 28 | (b-5) 69 | (b-6) 20 |
| 4級ホスホニウム塩 (c) ベンジルトリアエニルホ スホニウムクロライド | 0.1 | 0.5 | 0.03 | 2.5 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 酸基/エポキシ基 (当量比) | 1/1 | 1/1 | 0.6/1 | 1/0.6 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 |
| (c)/ (a)+(b) | 0.1/100 | 0.5/100 | 0.03/100 | 2.5/100 | 1/100 | 0.5/100 | 0.5/100 | 0.5/100 | 0.5/100 |

表-4

| | 実 施 例 1 | 実 施 例 2 | 実 施 例 3 | 実 施 例 4 | 実 施 例 5 | 比 較 例 1 | 比 較 例 2 | 比 較 例 3 | 比 較 例 4 |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 目 視 外 観 1) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ | ◎ | × |
| 耐 酸 性 2) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ |
| 耐 水 性 3) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ | × | ◎ |
| ノンサンドリコート性 4) | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 0/100 | 100/100 | 100/100 |

〔発明の効果〕

本発明の熱硬化性溶剤型塗料組成物は表-4に
みる通り目視外観、耐酸性、耐久性、及びノンサ
ンドリコート性共に優れている。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 (7524) 最上 正太郎